Über einige Bitterstoffe.

Von **Fr. Rochleder** und **Dr. R. Schwarz.**

I. ÄSCULIN.

An dem Holze der *Quilandina Moringa* wurde zuerst die Beobachtung gemacht, dass es durch Ausziehen mit heissem Wasser eine Flüssigkeit gab, die im durchfallenden Lichte gelb, im reflectirten Lichte blau erschien. Ein ähnliches Verhalten fand später Frischmann bei der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* und Nolde am rothen Sandelholze und Quassia-Holz.

Nach längerer Zeit beschrieb Raab den Stoff, der diesen Dichroismus in den genannten Flüssigkeiten verursacht, unter dem Namen Schillerstoff. Martius nannte ihn Bicolorin, Kastner, Polychrom. Raab glaubte, der Schillerstoff sei mit einer Säure verbunden, als basisches Salz in den Pflanzen enthalten und gab an, man könne ihn rein erhalten, wenn seine concentrirte wässerige Lösung mit Kupfervitriol und darauf mit kohlensaurem Kali versetzt werde, wodurch alles fremdartige sich abscheiden liesse.

Es wurden mehrere Methoden zur Darstellung der Äsculin vorgeschlagen von Martius, St. George, Minor, Kalkbrunner und Trommsdorff. Das Verfahren von Minor ist das einfachste und wohlfeilste, und wurde von uns zur Darstellung des Äsculin in Anwendung gebracht.

Man kocht die zerkleinerte Rinde der Rosskastanien mit Wasser aus, füllt das abgepresste Decoct mit Bleizuckerlösung, filtrirt von dem Niederschlage ab, leitet Schwefelwasserstoffgas in die filtrirte Flüssigkeit, scheidet das Schwefelblei durch ein Filter ab, verdampft die klare weingelbe Flüssigkeit auf dem Sandboden zur schwachen Syrupsconsistenz und überlässt sie der Ruhe an einem kühlen Orte. Nach mehreren Tagen ist alles zu einem Brei von Krystallen erstarrt, den man auf Leinwand bringt, abtropfen lässt, um die braune Mutterlauge zu entfernen, und unter langsam verstärktem Drucke auspresst.

Man krystallisirt den ausgepressten Rückstand drei bis viermal aus heissem 40 gräd. Alkohol und ebenso oft aus siedendem Wasser um, und wäscht die zuletzt erhaltenen Krystalle mit kaltem Wasser auf dem Filter aus, bis beiläufig ein Drittheil derselben aufgelöst sind.

Der ungelöste Theil ist reines Äsculin. Aus den Mutterlaugen kann man das Äsculin, das sie enthalten gewinnen, indem man den Alkohol abdestillirt, das Wasser im Wasserbade abdunstet, und die Rückstände hinstellt. Das Äsculin scheidet sich etwas gefärbt in Krystallen aus.

Das reine Äsculin besitzt eine blendend weisse Farbe, erscheint in Form von Prismen, die oft kugelförmig gruppirt sind, ist bitter und geruchlos. Man findet angegeben, dass das Äsculin durch Metallsalze nicht gefällt werde. Wir fanden, dass dreibasisch essigsaures Bleioxyd das Äsculin aus der wässerigen Lösung fällt. Der Niederschlag ist blassgelblich, und zersetzt sich beim Auswaschen theilweise. Im Übrigen fanden wir alle von Trommsdorff über die Eigenschaften des Äsculin gemachten Angaben bestätigt.

Das Äsculin wurde von Trommsdorff analysirt, der aus den Resultaten seiner Analysen die Formel $C_{16}\ H_9\ O_{10}$ berechnete. Die Analysen, die wir mit dem Äsculin anstellten, gaben Zahlen, die mit denen, welche Trommsdorff fand, sehr nahe übereinstimmen. Trommsdorff bemerkte, dass es unmöglich sei, das Atomgewicht des Äsculin festzustellen, da es keine Verbindung eingeht, die zu solchen Bestimmungen geeignet erscheinen. Wir haben daher auf einem andern Wege gesucht diese Bestimmung auszuführen, und zu diesem Zwecke die Zersetzungsproducte des Äsculin untersucht.

Die Zersetzung, welche das Äsculin durch die Einwirkung von Mineralsäuren erleidet, scheint zu diesem Zwecke Anhaltspunkte zu geben.

Wird Äsculin mit Salzsäure oder wenig verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man humusartige Producte, wie sie unter ähnlichen Verhältnissen aus Zucker entstehen, und eine kleine Menge von glänzenden Krystallen, die der huminartigen Masse beigemengt sind. Wendet man eine verdünntere Säure an und wird die Temperatur nicht bis zur Siedhitze gesteigert, so erhält man bessere Resultate.

Am zweckmässigsten wurde folgende Methode befunden: Man übergiesst Äsculin mit so viel Wasser als nothwendig wäre, um in der Siedhitze das Äsculin zu lösen, und setzt demselben den 8. Theil (dem Volumen nach) von Schwefelsäurehydrat zu. Die Schale wird mit dieser Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Das Äsculin löst sich auf, die Flüssigkeit färbt sich gelb, und nach kurzer Zeit setzen sich nadelförmige Krystalle an den Wänden der Schale ab, deren

Menge fortwährend zunimmt. Wenn die Flüssigkeit durch Verdunsten so concentrirt wird, dass die Schwefelsäure eine weiter eingreifende Zersetzung bewerkstelligen würde, was aus der Färbung der Flüssigkeit an den Rändern zu ersehen ist, nimmt man die Schale vom Wasserbade und lässt sie bei einer Temperatur von 8°—10° C. durch 24 Stunden ruhig stehen. Man trennt die Krystalle, die sich während dem Stehen vermehrt haben, durch ein Filter von der sauren Flüssigkeit. Sie wird mit kohlensaurem Bleioxyd versetzt, so lange noch ein Aufbrausen bei Zusatz einer neuen Menge dieses Salzes entsteht, dann erwärmt und vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt. Sie ist schwach grünlich gefärbt, und enthält eine Spur Bleioxyd. Man setzt Thierkohle zu, erhitzt zum Sieden, filtrirt und erhält so die Flüssigkeit vollkommen frei von Blei und entfärbt. Sie hinterlässt im Wasserbade verdunstet einen schwach gelblichen, sehr süss schmeckenden dickflüssigen Syrup, der nach beiläufig vierzehn Tagen zu einer Masse von weissen Krystallen erstarrt.

Die obenerwähnten prismatischen Krystalle müssen von einer kleinen Menge eines braungelben Farbstoffes gereinigt werden, der ihnen hartnäckig anhängt. Man löst sie zu diesem Zweck in siedendem Wasser auf, gibt Thierkohle hinzu, und filtrirt nach einiger Zeit die siedende Lösung von der Kohle ab. Die Krystalle scheiden sich aus der Lösung während dem Erkalten aus. Sie besitzen so nur einen schwachen Stich in's Gelbe. Unter I. ist die Analyse so gereinigter Substanz angegeben die mit Salzsäure aus Äsculin dargestellt worden war. Unter II. findet sich die Analyse der ebenso gereinigten Substanz, mittelst Schwefelsäure aus Äsculin bereitet.

Die Krystalle dieser Substanz, die wir Äsculetin nennen wollen, sind sehr schwer im Wasser löslich, selbst kochendes Wasser löst nur kleine Mengen, die sich beim Erkalten ausscheiden, in Form von Nadeln und Blättchen, die grosse Ähnlichkeit mit Benzoësäure zeigen. Auf einem Filter gesammelt und getrocknet, überziehen sie das Papier in Form einer silberglänzenden Haut, die sich leicht abheben lässt. Das Äsculetin löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Weingeist und scheidet sich nach dem Erkalten grossentheils wieder ab. Es besitzt den Charakter einer sehr schwachen Säure. Wasser, dem etwas Alkali zugefügt wurde, löst dasselbe mit Leichtigkeit auf. Diese Lösungen sind goldgelb gefärbt, auf Zusatz einer Säure verschwindet die Farbe und es entsteht ein Niederschlag des

gelösten Äsculetin in seidenglänzenden, dünnen Nadeln. Dass das Äsculetin eine sehr schwache Säure ist, geht aus ihrem Verhalten zu Ammoniak hervor. Löst man Äsculetin in der kleinsten erforderlichen Menge von siedender Ammoniakflüssigkeit auf, so scheidet sich beim Erkalten das Ammoniaksalz in glänzenden, citrongelben Blättchen aus. Sammelt man diese auf einem Filter, presst sie zwischen Löschpapier und lässt sie ein paar Stunden an der Luft liegen, so verflüchtigt sich das Ammoniak, und das Äsculetin bleibt weiss und unverändert zurück. Die geringsten Mengen eines Alkali oder einer alkalischen Erde reichen hin das Äsculetin oder seine Auflösungen gelb zu färben. Enthält der Alkohol, in den man es auflöst, eine Spur Kalk, wie dies öfters der Fall ist, so krystallisirt nach dem Erkalten das Äsculetin in schön gelben Krystallen aus, die kaum eine bemerkbare Menge Kalk beim Verbrennen hinterlassen.

Will man das Äsculetin von jeder Spur des hartnäckig anhängenden Farbestoffes befreien, so kann man dies nur auf die Art erreichen, dass man es mit etwas Ammoniak befeuchtet, die gelbe Masse auf ein Filter bringt und mit wenig Wasser wäscht. Wenn der dritte Theil der gelben Masse im Wasser sich gelöst hat, ist aller Farbstoff mit einem Theil Äsculetin weggenommen. Man löst den, auf dem Filter gebliebenen Theil in der nöthigen Menge Wasser, setzt der Lösung Salzsäure zu und filtrirt die ausgeschiedenen, farblosen Krystalle von der Flüssigkeit ab, die ebenfalls farblos erscheint, während der erste Antheil, der neben Äsculetin Farbstoff enthält, nach Zusatz von Salzsäure eine röthliche oder violette, bei grösserer Verdünnung gelbe Färbung annimmt. Die Analyse von Äsculetin, das auf diese Weise gereinigt war, ist unter III angeführt.

Erhitzt schmilzt das Äsculetin, bräunt sich dabei und wird bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme grösstentheils zerstört. Es bleibt viel Kohle zurück, während man eine geringe Menge eines, mit gelbem brenzlichen Öle durchtränkten Sublimates erhält von, wie es scheint, der Zersetzung entgangenem Äsculetin.

Eine wässerige Lösung des Äsculetin wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, ohne dass ein Niederschlag gebildet würde. Da sich Äsculin in heissem mit Eisenchlorid versetztem Wasser beim Kochen mit grünner Farbe löst, so ersieht man, dass unter diesen Umständen das Äsculin zersetzt wird und sich Äsculetin bildet.

Wir lassen hier die Analysen des Äsculin folgen. Das Äsculetin war bei 100° C. getrocknet.

I. 0,3315 Substanz gaben 0,7385 CO_2 und 0,105 Wasser.
II. 0,3670 „ „ 0,818 CO_2 „ 0,118 „
III. 0,4255 „ „ 0,944 CO_2 „ 0,139 „

Dies entspricht folgender procentischer Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
18 Äq.	Kohlenstoff =	108 — 60,67	— 60,75	— 60,78	— 60,51
6 „	Wasserstoff =	6 — 3,37	— 3,51	— 3,47	— 3,62
8 „	Sauerstoff =	64 — 35,96	— 35,74	— 35,75	— 35,87
	Atomgewicht	178 —100,00	—100.00	—100,00	—100,00

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, eine Verbindung des Äsculetin mit verschiedenen Metalloxyden hervorzubringen, mussten wir bei den Verbindungen des Äsculetin mit Bleioxyd stehen bleiben.

Wird eine siedende, wässerige Lösung von Äsculetin mit einer Bleizuckerlösung vermischt, so entsteht ein voluminöser Niederschlag von citrongelber Farbe, gelatinös wie Thonerdehydrat. Er wurde mit siedendem Wasser gewaschen. Während dem Trocknen bei 100° C. schrumpft er sehr zusammen und hat ein dem Gummigutt täuschend ähnliches Ansehen. Gepulvert gleicht er dem chromsauren Bleioxyd.

Es zeigt folgende Zusammensetzung:

0,715 Substanz gaben 0,733 CO_2 und 0,1405 Wasser.
0,2655 „ „ 0,131 Bleioxyd.

		Berechnet.	Gefunden.
108 Äq.	Kohlenstoff =	648,000 — 28,12	— 27,95
48 „	Wasserstoff =	48,000 — 2,08	— 2,17
60 „	Sauerstoff =	480,000 — 20,81	— 20,54
11 „	Bleioxyd =	1129,118 — 48,99	— 49,34
	Atomgewicht =	2305,118 —100,00	—100,00

$$C_{108}\,H_{48}\,O_{60} + 11\,PbO = 6\,[C_{18}\,H_8\,O_{10}] + 11\,PbO.$$

Höchst wahrscheinlich war das Salz ursprünglich nach der Formel $C_{18}\,H_8\,O_{10} + 2\,PbO$ zusammengesetzt und hat durch das Auswaschen eine beginnende Zersetzung erlitten. Man kann die obige Formel als einem so entstandenen Gemenge zweier Bleisalze angehörig betrachten und schreiben:

$$5\,[C_{18}\,H_8\,O_{10} + 2\,PbO] + [C_{18}\,H_8\,O_{10}\,,\,PbO].$$

Nach Abzug des Bleioxydes berechnet sich die damit verbundene organische Substanz auf folgende Art:

			Berechnet.	Gefunden.
18 Äq.	Kohlenstoff	= 108	— 55,10	— 55,17
8 „	Wasserstoff	= 8	— 4,08	— 4,28
10 „	Sauerstoff	= 80	— 40,82	— 40,55
	Atomgewicht	= 196	—100,00	—100,00

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der des freien Äsculetin, so sieht man, dass es hier in Berührung mit Bleioxyd und Wasser zwei Äquivalente von Wasser aufgenommen hat, die bei 100° C. nicht hinweggingen.

Fällt man eine alkoholische Lösung von Äsculetin mit alkoholischer Bleizuckerlösung in der Wärme, so erhält man einen pulverigen, schön citrongelben Niederschlag, der mit heissem Alkohol gewaschen und bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte.

0,418 Substanz gaben 0,401 CO_2 und 0,046 Wasser.
0,287 „ „ 0,1655 Bleioxyd.

			Berechnet.	Gefunden.
180 Äq.	Kohlenstoff	= 1080,000	— 29,00	— 28,71
40 „	Wasserstoff	= 40,000	— 1,07	— 1,19
60 „	Sauerstoff	= 480,000	— 12,88	— 12,44
19 „	Bleioxyd	= 2123,022	— 57,05	— 57,66
	Atomgewicht	= 3723,022	—100,00	—100,00

$C_{180}\ H_{40}\ O_{60} + 19PbO = 10(C_{18}\ H_4\ O_6) + 19PbO.$

Auch hier scheint das Bleisalz ursprünglich die der Formel $C_{18}\ H_4\ O_6 + 2PbO$ entsprechende Zusammensetzung gehabt, beim Auswaschen aber Bleioxyd verloren zu haben. Nach Abzug von 57 und einem halben pCt. Bleioxyd berechnet sich für die organische Substanz folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.
18 Äq.	Kohlenstoff	= 108	— 67,50	— 67,55
4 „	Wasserstoff	= 4	— 2,50	— 2,80
6 „	Sauerstoff	= 48	— 30,00	— 29,65
	Atomgewicht	= 160	—100,00	—100,00

Hier sind aus dem Äsculetin zwei Äquivalente Wasser ausgetreten und die Formel des freien Äsculetin $C_{18}\ H_6\ O_8$ muss demnach geschrieben werden $C_{18}\ H_4\ O_6 + 2HO$.

Wir gehen jetzt zu der süss schmeckenden Substanz zurück, die bei der Einwirkung der Säuren auf Äsculin neben Äsculetin gebildet wurde. Die Krystalle, welche bei 100° C. schmelzen, wurden bei dieser Temperatur getrocknet. Sie gaben bei der Analyse folgende Zahlen: 0,4595 Substanz gaben 0,6375 CO_2 und 0,2865 Äq.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.
12 Äq.	Kohlenstoff	= 72	38,09	37,71
13 „	Wasserstoff	= 13	6,87	6,92
13 „	Sauerstoff	= 104	55,04	55,37
	Atomgewicht	= 189	100,00	100,00

Diese süsse Substanz ist demnach ein Kohlehydrat. Sie enthält bei 100° C. getrocknet ein Äquivalent Wasserstoff und Sauerstoff mehr, als der bei 100° C. getrocknete Traubenzucker. Der Geschmack ist viel intensiver süss, als der des Traubenzuckers. Mit einer Lösung von Kupferoxyd in Kali erwärmt, entsteht augenblicklich die Reduction zu Kupferoxydul.

Wir wollen hier die Resultate anführen, welche uns die Analysen des reinen Äsculin gegeben haben. Das Material war zu jeder Analyse von einer andern Bereitung genommen worden.

I. 0,3285 Substanz gaben 0,6260 Kohlensäure und 0,1595 Wasser
II. 0,3220 „ „ 0,6145 „ „ 0,1530 „
III. 0,3035 „ „ 0,5765 „ „ 0,1380 „
IV. 0,3155 „ „ 0,1465 Wasser.

Dies gibt auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
42 Äq.	Kohlenstoff	= 252	52,07	51,96	52,01	51.79	„
24 „	Wasserstoff	= 24	4,96	5,39	5,27	5,04	5,15
26 „	Sauerstoff	= 208	42,97	42,65	42,72	42,17	„
	Atomgewicht	= 484	100,00	100,00	100,00	100,00	

Die Formel des Äsculin unterscheidet sich von der des Phloridzin nur im Sauerstoffgehalte.

$$\underbrace{C_{42}\ H_{24}\ O_{20}}_{\text{Phloridzin.}} + O_6 = \underbrace{C_{42}\ H_{24}\ O_{26}}_{\text{Äsculin.}}.$$

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Äsculin mit der des Äsculetin und der süssen Substanz, die durch Spaltung desselben entstehen, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\underbrace{C_{42}\ H_{24}\ O_{26}}_{\text{Äsculin.}} = \underbrace{C_{18}\ H_4\ O_6}_{\text{Äsculetin.}} + 2\,[C_{12}\ H_{10}\ O_{10}]$$

Durch Aufnahme von 8 Äq. Wasser entsteht

$$C_{18}\ H_4\ O_6 + 2HO \quad \text{und} \quad 2\,[C_{12}\ H_{13}\ O_{13}].$$

Das Äsculetin im wasserfreien Zustande gedacht $= C_{18}\ H_4\ O_6$ lässt sich als Zimmtsäure (wasserfreie) betrachten, in der drei Äq. Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl Äquivalente Sauerstoff vertreten sind.

$$\underbrace{C_{18}\ H_7\ O_3}_{\text{wasserfr. Zimmts.}} - H_3 + O_3 = \underbrace{C_{18}\ H_4\ O_6}_{\text{wasserfr. Äsculetin.}}$$

Nimmt das Äsculetin zwei Äquivalente Wasser auf, wie dies bei der Darstellung des Bleisalzes in wässeriger Flüssigkeit der Fall ist, so hat es die Zusammensetzung der Moringerbsäure

$$\underbrace{C_{18}\ H_6\ O_8}_{\text{Äsculetin}} + 2HO = \underbrace{C_{18}\ H_8\ O_{10}}_{\text{Moringerbsäure,}}$$

mit welcher es die Eigenschaft gemein hat, durch Eisenchlorid grün gefärbt zu werden, mit Bleioxyd und mehreren anderen Basen gelbe Salze zu bilden.

Das Phloridzin zerfällt bekanntlich unter dem Einflusse von Säuren in Zucker und Phloretin.

Das Phloretin hat die Zusammensetzung $C_{30}\ H_{14}\ O_{10}$. Das Amygdalin, welches in Pflanzen vorkömmt, die denen zunächst im System stehen, welche Phloridzin erzeugen, zerfällt in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl. In den Spiraeaceen, die den Amygdalin und Phloridzin produzirenden Pflanzen so nahe stehen, ist Salicylige Säure enthalten, oder kann wenigstens durch Destillation mit Wasser erhalten werden, Die Salicylige Säure ist Bittermandelöl zu dem 2 Äq. Sauerstoff hinzugetreten sind.

$$\underbrace{C_{14}\ H_6\ O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2O = \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_4}_{\text{Salicylige Säure.}}$$

Das Phloretin ist Bittermandelöl, das Kohlensäure und Wasser aufgenommen und deren Elemente gebunden hat, ohne Sauerstoff abzuscheiden.

$$\underbrace{C_{30}\ H_{14}\ O_{10}}_{\text{Phloretin.}} = \underbrace{2(C_{14}\ H_6\ O_2)}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2CO_2 + 2HO.$$

Das Äsculetin ist Bittermandelöl, das Kohlensäure aufgenommen hat unter Ausscheidung des vierten Theiles des Sauerstoffes derselben, oder was dasselbe ist, Bittermandelöl verbunden mit Oxalsäure.

$$\underbrace{C_{18}\ H_6\ O_8}_{\text{Äsculetin.}} = \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + \underbrace{2(C_2\ O_3)}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Das Saligenin enthält die Elemente des Bittermandelöles mehr denen von zwei Äquivalenten Wasser.

$$\underbrace{C_{14}\ H_8\ O_4}_{\text{Saligenin.}} = \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2HO.$$

Das Salicin enthält Saligenin und ein Kohlehydrat $= C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$. Das Populin enthält Saligenin, Benzoesäure die mit der salicyligen Säure gleiche Zusammensetzung hat, mit einem Kohlehydrat gepaart.

$$\underbrace{C_{40}\ H_{22}\ O_{16}}_{\text{Populin.}} = \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_2}_{\text{Saligenin.}} + \underbrace{C_{12}\ H_{10}\ O_{10}}_{\text{Kohlehydrat.}}.$$

Es zerfällt nach Piria in Zucker, Saligenin und Benzoesäure unter Aufnahme von vier Äquivalenten Wasser.

Von diesem Standpunkte aus stehen Salicin, Populin, Amygdalin, Phloridzin und Äsculin in einem äusserst innigen Zusammenhange.

Trommsdorff stellte für das Äsculin die Formel $C_{16}\ H_9\ O_{10}$ auf, oder was dasselbe ist $C_{32}\ H_{18}\ O_{20}$. Die procentische Zusammensetzung, die dieser Formel entspricht, ist nahezu dieselbe, welche die von uns aufgestellte Formel $C_{42}\ H_{24}\ O_{26}$ verlangt.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{32}	— 51,89 —	C_{42}	— 52,07
H_{18}	— 4,86 —	H_{24}	— 4,96
O_{20}	— 43,25 —	O_{26}	— 42,97
	100,00		100,00

Der Kohlenstoff ist nach unserer Formel um 0,18 pCt. höher, der Wasserstoff um 0,1 pCt. grösser als der von Trommsdorff berechnete. Er fand im Mittel seiner Analysen etwas mehr Kohlenstoff als seiner Formel entspricht, und sein Wasserstoff stimmt mit dem von uns gefundenen überein.

Die Formel von Trommsdorff, als der richtige Ausdruck der Zusammensetzung des Äsculin betrachtet, würde die Spaltung im Äsculetin und Kohlehydrat auf folgende Art vor sich gehen:

$$\underbrace{C_{32}\ H_{18}\ O_{20}}_{\text{Äsculin.}} = \underbrace{C_{12}\ H_{11}\ O_{11}}_{\text{Kohlehydrat.}} + \underbrace{C_{20}\ H_7\ O_9}_{\text{Äsculetin.}}.$$

Auf diese Weise würde das Äsculin in nahe Übereinstimmung mit dem von Kawalier in unserem Laboratorium untersuchten Arbutin aus *Arctostaphylos uva ursi* gebracht werden.

Bei 100° C. getrocknetes Arbutin $= C_{32} H_{22} O_{19}$. Es zerfällt durch Emulsin in $\underbrace{C_{20} H_{10} O_7}_{\text{Arctuvin}}$ und $\underbrace{C_{12} H_{14} O_{14}}_{\text{Traubenzucker}}$ unter Aufnahme von 2 Äq. Wasser.

Das Arctuvin $C_{20} H_{10} O_7$ unterschiede sich von dem Äsculetin $= C_{20} H_7 O_9$ durch $3H$ die es mehr, und $2O$ die es weniger enthielte als das Äsculetin nach dieser Formel. Das Äsculetin könnte als ein dem Terpentinöl analoger Körper angesehen werden in dem 9 Äq. Wasserstoff durch ebensoviele Äquivalente Sauerstoff ersetzt wären.

$$\underbrace{C_{20} H_7 O_9}_{\text{Äsculetin.}} = C_{20} H_{16} - 9H + 9O.$$

Die Formel $C_{20} H_7 O_9$ verlangt aber einen Kohlen und Wasserstoffgehalt der mit den Analysen des Äsculetin nicht wohl stimmt

		Berechnet.
C	20 —	60,30
H	7 —	3,52
O	9 —	36,18
		100,00

Es wurden aber 60,51 — 60,73 — 60,78 pCt. Kohle und 3,62 — 3,51 — 3,47 pCt. Wasserstoff gefunden, also mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als der Formel entspricht.

Dies hat uns veranlasst, die Formel von Trommsdorff durch eine andere zu ersetzen, mit der auch die, durch Spaltung des Äsculin hervorgehende Menge von Äsculetin und Zucker besser übereinstimmt.

Die Einwirkung des Emulsin auf das Äsculin und einige andere Punkte werden in einer nächstfolgenden Publication erörtert werden.

II. FRAXININ.

In der Rinde von *Fraxinus excelsior* entdeckte Keller eine krystallinische Substanz, die er für ein Alkaloid hielt. Buchner legte dieser Substanz den Namen Fraxinin bei. Man erhielt diese Substanz durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Fällen des Decoctes mit Bleiessig, Filtriren, Entfernen des Bleies durch Schwefelwasserstoff, Abfiltriren vom Schwefelblei und Verdunsten der Flüssigkeit,

wobei das Fraxinin in Prismen von bitterem Geschmack auskrystallisirte.

Um diese Substanz zur Untersuchung darzustellen, wurde Eschenrinde mit Wasser aufgekocht, das Decoct mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag durch Filtriren entfernt, die filtrirte Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelblei durch ein Filter getrennt und die Flüssigkeit eingedampft. Es blieb ein bitteres, braungelbes Extract, in dem sich nadelförmige Krystalle zeigten. Da diese von der Mutterlauge mechanisch nicht wohl zu trennen waren, wurde das Extract mit kochendem Alkohol behandelt, der die Krystalle löste, von den übrigen Bestandtheilen aber wenig aufnahm und sich dadurch weingelb färbte. Durch Verdunsten des Alkoholauszuges erhielt man schwach bittere Krystalle, die in Weingeist gelöst mit Thierkohle behandelt wurden. Auf diese Art erhielt man vollkommen farblose Krystalle einer Substanz, die in ihrem Geschmack und allen Eigenschaften mit dem Mannit die grösste Ähnlichkeit besass. Eine Analyse bestätigte, dass dieser Körper wirklich Mannit war.

0,3340 Substanz gaben 0,4825 Kohlensäure und 0,230 Wasser.

Dies entspricht der Zusammensetzung des Mannazuckers.

			Berechnet.	Gefunden.
6 Äq.	Kohlenstoff	= 36	— 39,55	— 39,38
7 „	Wasserstoff	= 7	— 7,69	— 7,64
6 „	Sauerstoff	= 48	— 52,76	— 52,98
	Atomgewicht	= 91	—100,00	—100,00

			Berechnet.	Gefunden.
8 Äq.	Kohlenstoff	= 48	— 39,66	— 39,38
9 „	Wasserstoff	= 9	— 7,43	— 7,64
8 „	Sauerstoff	= 64	— 52,91	— 52,98
	Atomgewicht	=121	—100,00	—100,00

Das Fraxinin von Keller kömmt also entweder nicht zu jederzeit in der Rinde von *Fraxinus excelsior* vor oder wird auf diese Weise überhaupt nicht krystallisirt erhalten. Dass ein Bitterstoff in der Rinde enthalten ist, ist gewiss, ob er aber in Krystallen zu erhalten sei, müssen fortgesetzte Beobachtungen zeigen.

Wir werden in kurzem der k. Akademie die Resultate der Untersuchung einiger anderer Bitterstoffe vorlegen.